

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Oktober 2001 (04.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/72682 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 67/24, 69/14, 69/007
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03141
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
19. März 2001 (19.03.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 15 659.2 29. März 2000 (29.03.2000) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): OOMS, Pieter [NL/DE]; Doerperhofstr. 16, 47800 Krefeld (DE). JANSEN, Ursula [DE/DE]; Zirbelweg 3, 41470 Neuss (DE). SCHENKE, Bernd-Ulrich [DE/DE]; Eupenstr. 11, 46236 Bottrop (DE).
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBOXYLIC ACID BENZYL ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CARBONSÄUREBENZYLESTERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing carboxylic acid benzyl esters from dibenzyl ethers.

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern aus Dibenzylethern.

Benzylacetat, die Hauptkomponente des Jasminöls, ist ein wichtiger Riechstoff zur Herstellung von Duftkompositionen und Ausgangsprodukt für die Herstellung von Fruchtethern.

Über die Herstellung von Benzylacetat ist bereits mehrfach berichtet worden. So ist beispielsweise die Herstellung von Benzylacetat durch Umsetzung von Benzylalkohol mit Essigsäure seit langem bekannt. Benzylacetat kann auch durch Umsetzung von Benzylchlorid mit Alkaliacetaten gegebenenfalls in Gegenwart von Phasentransferreagenzien hergestellt werden (Wang et al., Chem. Eng. Commun. 100, (1991), 135-147). Nachteilig ist die Bildung von Salzen, die entsorgt werden müssen und somit die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens verringern.

DD-A5-286 577 beschreibt die Herstellung von Benzylacetat durch Umsetzung von Dibenzylether mit Essigsäureanhydrid. Nachteilig sind die drastischen Reaktionsbedingungen (300°C/20 MPa) und die nur mäßigen Ausbeuten.

Es bestand also die Aufgabe, ausgehend von Dibenzylether ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern bereitzustellen, welches unter milden Reaktionsbedingungen durchführbar ist und zu guten Ausbeuten führt.

Überraschenderweise wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern aus Dibenzylethern gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man Dibenzylether mit Carbonsäuren in Gegenwart eines homogenen, sauren Katalysators umsetzt.

Bei dem im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Dibenzylether handelt es sich um einen unsubstituierten oder substituierten Dibenzylether, welcher beispielsweise einen oder mehrere Substituenten aus der Reihe verzweigtes oder geradkettiges C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, CN, CO(C₁-C₆)-Alkyl, NO₂ oder Halogen tragen kann. Bevorzugte Substituenten sind Methyl, Methoxy oder Chlor. Besonders bevorzugt wird ein unsubstituierter Dibenzylether eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können Dibenzylether oder Dibenzylether/Benzylalkoholgemische, wie sie beispielsweise bei der Herstellung von Benzylalkohol aus Benzylchlorid anfallen, eingesetzt werden. Der Gehalt der Dibenzylether/Benzylalkoholgemische an Dibenzylether kann beispielsweise bei 50 bis 100 Gew.-% liegen, vorzugsweise liegt er bei 60 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 70 bis 100 Gew.-%.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Carbonsäuren handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylcarbonsäuren, welche gesättigt oder ungesättigt sind und 1 bis 50 C-Atome, vorzugsweise 2 bis 30 C-Atome, besonders bevorzugt 2 bis 10 C-Atome enthalten. Im erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Acrylsäure, Zimtsäure, Phenylelessigsäure, Benzoesäure oder Salicylsäure eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugte Carbonsäuren sind Essigsäure und Propionsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise unter Entfernung des gebildeten Wassers durchgeführt. Geeignet ist die Entfernung des Wassers durch Destillation oder durch Durchleiten eines inerten Gases wie beispielsweise Stickstoff. Bevorzugt werden zur Entfernung des gebildeten Wassers wasserentziehende Mittel eingesetzt, beispielsweise Zeolithe, Aluminiumoxide oder Tonerden. Besonders bevorzugt wird das gebildete Wasser dadurch entfernt, dass man die Umsetzung in Gegenwart des entsprechenden Anhydrids der eingesetzten Carbonsäure als wasserentziehendes

Mittel durchführt. Ganz besonders bevorzugte Anhydride sind Essigsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 2 bis 50 Äquivalente an Carbonsäure, bevorzugt 3 bis 30 Äquivalente, besonders bevorzugt 4 bis 20 Äquivalente, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart des entsprechenden Anhydrids der eingesetzten Carbonsäure durchgeführt, so werden vorzugsweise 0,1 bis 10 Äquivalente Anhydrid, bevorzugt 0,5 bis 7,5 Äquivalente, besonders bevorzugt 1 bis 5 Äquivalente, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt. Da ein Molekül eingesetztes Anhydrid unter Wasseraufnahme zu 2 Molekülen Carbonsäure abreagiert, können im erfindungsgemäßen Verfahren geringere Mengen an Carbonsäure eingesetzt werden. Es werden dann vorzugsweise 1 bis 25 Äquivalente Carbonsäure, bevorzugt 1,5 bis 15 Äquivalente, besonders bevorzugt 2 bis 10 Äquivalente Carbonsäure, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als homogene saure Katalysatoren vorzugsweise starke anorganische Säuren wie beispielsweise Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Flusssäure, Perchlorsäure oder Phosphorsäure, starke organische Säuren wie beispielsweise Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, 4-Toluolsulfonsäure, Chlorsulfonsäure oder Trifluormethansulfonsäure und Lewis-Säuren wie beispielsweise Bortrifluorid, Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Zinnchlorid, Titanchlorid oder Eisenchlorid eingesetzt. Bevorzugte homogene saure Katalysatoren sind Schwefelsäure, Trifluormethansulfonsäure, 4-Toluolsulfonsäure und Bortrifluorid.

Der homogene saure Katalysator wird vorzugsweise in einer Menge von 10^{-5} bis 1 Äquivalenten, besonders bevorzugt 10^{-4} bis 1 Äquivalenten, ganz besonders bevorzugt 5×10^{-4} bis 1 Äquivalenten, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt.

Die Temperatur, bei der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, beträgt vorzugsweise 15 bis 200°C, besonders bevorzugt 25 bis 190°C, ganz besonders bevorzugt 30 bis 180°C.

5

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens oberhalb 100°C muss entsprechend dem Dampfdruck unter erhöhtem Druck gearbeitet werden. Der benötigte Überdruck ist dann wenigstens gleich dem Dampfdruck des Reaktionsgemisches. Er kann bis etwa 50 bar betragen, vorzugsweise bis 25 bar.

10

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren unter intensiver Durchmischung der Reaktionspartner durchgeführt. Eine intensive Durchmischung kann auf verschiedene, dem Fachmann bekannte Weisen, etwa durch Rühren, Düsen, Strombrecher, statische Mischer, Pumpen, turbulente Strömungen in engen Röhren und durch Ultraschall erreicht werden.

15

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren unter einem üblichen Schutzgas wie Stickstoff, Helium oder Argon durchgeführt.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich, kontinuierlich oder teilkontinuierlich durchgeführt werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Carbonsäurebenzylester in guten Ausbeuten bei hohem Umsatz und guter Selektivität. Das erfindungsgemäße Verfahren ist ohne hohen apparativen Aufwand einfach durchführbar.

25

So können beispielsweise die Ausgangsstoffe mit dem Katalysator in einem Reaktionsgefäß vorgelegt werden. Die Umsetzung findet vorzugsweise unter guter Durchmischung und Anwesenheit von Inertgas statt. Die Aufarbeitung kann so durchgeführt werden, dass ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, vorzugsweise Toluol, zum Reaktionsansatz gegeben wird. Nach Abtrennung der

30

organischen Phase, welche das Reaktionsprodukt enthält, kann diese destillativ aufgetrennt werden.

Die Prozentangaben in den nachfolgenden Beispielen sind Gewichtsprozent.

Beispiele**Beispiel 1**

- 5 99,2 g (0,5 mol) Dibenzylether, 300,0 g (5,0 mol) Essigsäure und 1,0 g konz. Schwefelsäure wurden in einem Kolben mit Strombrecher und Flügelrührer unter kräftigem Rühren (250 U/min) auf 100°C erhitzt. Nach 7 Stunden Reaktionszeit wurde rasch abgekühlt, die organische Phase nach Zugabe von Toluol und Wasser abgetrennt und gaschromatographisch analysiert.
- 10 Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 36 zu 57.

Beispiel 2

- 15 Beispiel 2 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Es wurden 60,0 g (1,0 mol) Essigsäure eingesetzt und die Reaktion bei 110°C durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 5 Stunden.
- Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 35 zu 57.

20

Beispiel 3

- Beispiel 3 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug 120°C.
- 25 Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 67 zu 25.

Beispiel 4

Beispiel 4 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Es wurden 90,0 g (1,5 mol) Essigsäure und 0,5 g Trifluormethansulfonsäure eingesetzt.

5 Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 52 zu 32.

Beispiel 5

10 99,2 g (0,5 mol) Dibenzylether, 30,0 g (0,5 mol) Essigsäure, 25,5 g (0,5 mol) Essigsäureanhydrid und 1,0 g konz. Schwefelsäure wurden unter Stickstoff in einem Kolben mit Strombrecher und Flügelrührer unter kräftigem Rühren (250 U/min) auf 100°C erhitzt. Nach 1 Stunde Reaktionszeit wurde rasch abgekühlt, die organische Phase nach Zugabe von Toluol und Wasser abgetrennt und gaschromatographisch
15 analysiert.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 83 zu 3.

Beispiel 6

20

Beispiel 6 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 15,0 g (0,25 mol) Essigsäure eingesetzt. Die Reaktionszeit betrug 3 Stunden.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 32 zu 3.

25

Beispiel 7

Beispiel 7 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 6,0 g (0,1 mol) Essigsäure eingesetzt, die Reaktionszeit betrug 3 Stunden.

30 Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 75 zu 7.

Beispiel 8

Beispiel 8 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 0,1 g Trifluor-

methansulfonsäure eingesetzt, die Reaktionstemperatur betrug 25°C.
Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 77 zu 5.

Beispiel 9

Beispiel 9 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 0,5 g Bortrifluorid-

diethyletherat eingesetzt.
Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 74 zu 7.

Beispiel 10

Beispiel 10 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 37,0 g (0,5 mol) Propionsäure, 65,1 g (0,5 mol) Propionsäureanhydrid und 0,5 g konz. Schwefelsäure eingesetzt, die Reaktionszeit betrug 7 Stunden.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 73 zu 15.

Beispiel 11

Beispiel 11 wurde analog zu Beispiel 1 aber mit einer Mischung aus 79,3 g (0,4 mol) Dibenzylether und 21,6 g (0,2 mol) Benzylalkohol bei 120 °C durchgeführt.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 68 zu 27.

Beispiel 12

Beispiel 12 wurde analog zu Beispiel 11 aber mit 0,5 g Trifluormethansulfonsäure durchgeführt.

- 5 Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 75 zu 16.

Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel)

- 10 Beispiel 13 wurde analog zu Beispiel 5 aber ohne Katalysator durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 7 Stunden.

Das Reaktionsgemisch enthielt Benzylacetat und Dibenzylether im Verhältnis 1 zu 94.

15 **Beispiel 14**

Beispiel 14 wurde analog zu Beispiel 5 durchgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug 110°C, die Reaktionszeit 4 Stunden. Zur Aufarbeitung wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, filtriert und das Reaktionsgemisch destillativ aufgetrennt. Es wurden bei 96 bis 98°C/22 mbar 108,0 g (72 %) Benzylacetat mit einer Reinheit von 99,5 % isoliert. Vor- und Nachlauf enthielten noch 19,0 g (13 %) Benzylacetat.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurebenzylestern aus Dibenzylethern, dadurch gekennzeichnet, dass man Dibenzylether mit Carbonsäuren in Gegenwart eines homogenen sauren Katalysators umsetzt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als homogener saurer Katalysator eine anorganische Säure, eine organische Säure oder eine Lewissäure eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als homogener saurer Katalysator Schwefelsäure, Trifluormethansulfonsäure, 4-Toluolsulfonsäure oder Bortrifluorid eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Dibenzylether um unsubstituierten Dibenzylether handelt.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Dibenzylether um einen substituierten Dibenzylether handelt, welcher einen oder mehrere Substituenten aus der Reihe C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, CN, CO(C₁-C₆-Alkyl), NO₂ oder Halogen trägt.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Dibenzylether in einem Gemisch mit Benzylalkohol eingesetzt wird.
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass 2 bis 50 Äquivalente an Carbonsäure, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt werden.

- 5
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung unter Entfernung des gebildeten Wassers durchgeführt wird.
- 10
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das gebildete Wasser durch Destillation oder Durchleiten eines inerten Gases entfernt wird.
- 10
10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart des entsprechenden Anhydrids der eingesetzten Carbonsäure durchgeführt wird.
- 15
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass 0,1 bis 10 Äquivalente Anhydrid, bezogen auf Dibenzylether eingesetzt werden.
- 15
12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass 10^{-5} bis 1 Äquivalente Katalysator, bezogen auf Dibenzylether, eingesetzt werden.
- 20
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 15 bis 200°C durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/03141

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/24 C07C69/14 C07C69/007

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 197 798 A (HENRY B. GANS JR.) 4 September 1935 (1935-09-04) page 1, left-hand column, line 1 - line 35 page 1, right-hand column, line 21 -page 2, left-hand column, line 15 page 2, left-hand column, line 34 - line 46 page 3, left-hand column, line 11 - line 27 page 3 -page 5; claims 1,3,4,12,13	1-4,7,13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 June 2001

Date of mailing of the international search report

22/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk

Authorized officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03141

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
---	---------------------	----------------------------	---------------------

US 2197798 A	23-04-1940	NONE	
-------------------	------------	------	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03141

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C67/24 C07C69/14 C07C69/007

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 197 798 A (HENRY B. GANS JR.) 4. September 1935 (1935-09-04) Seite 1, linke Spalte, Zeile 1 - Zeile 35 Seite 1, rechte Spalte, Zeile 21 - Seite 2, linke Spalte, Zeile 15 Seite 2, linke Spalte, Zeile 34 - Zeile 46 Seite 3, linke Spalte, Zeile 11 - Zeile 27 Seite 3 - Seite 5; Ansprüche 1,3,4,12,13 -----	1-4,7,13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juni 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk

Bevollmächtigter Bediensteter

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03141

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
--	-------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------

US 2197798	A	23-04-1940	KEINE
------------	---	------------	-------